

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-236950

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-047616

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 24.02.2000

(72)Inventor : EGAWA TAKASHI

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY  
AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having high capacity and good life performance.

SOLUTION: In a negative electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery, an active material consists of one or more mixtures of massive black lead and fishskin and mesophase pellet carbon powder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-236950

(P2001-236950A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-47616(P2000-47616)

(22)出願日 平成12年2月24日(2000.2.24)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 江川 崇

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ08 DJ16

EJ12 HJ01

5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CB08

EA24 FA17 GA10 HA01

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極及びそれを用いた非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】高容量かつ寿命性能に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池用負極において、活物質が塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素粉末の混合物からなる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 活物質が塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素粉末の混合物からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】 結着剤として非フッ素系高分子化合物を用いることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】 負極活物質中のメソフェーズ小球体炭素粉末含有量が20～90重量%であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項4】 請求項1～3記載の負極を使用したことを特徴とする非水電解質二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、負極活物質に炭素材料を用いる非水電解質二次電池に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年の電子機器の小型化、軽量化に伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要求が大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池ではあるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。

【0003】一方、二次電池の分野では従来よりニッケル-カドミウム電池などが用いられてきたが、水の分解電圧を考慮する必要がある、高電圧設計には不向きであった。かかる観点から、非水電解質二次電池が注目されてきている。

【0004】これらの中には、層状化合物のインターカレーション又はドーピング現象を利用した新しい群の電極活物質を用いたものがあり、かかる新しい電極活物質は、その充電、放電の電気化学的反応において、複雑な化学反応を起こさないことからきわめて優れた充放電サイクル性を有するものと期待されている。

【0005】新しい正極活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネル型マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) あるいはこれらの複合酸化物などが主に用いられている。

【0006】また負極活物質としては、コークス類、ガラス状炭素類、黒鉛類、難黒鉛化炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維等の各種炭素材料、あるいは金属リチウム、リチウム合金、ポリアセン等が用いられているが、これらの中では主に塊状黒鉛、鱗片状黒鉛、メソフェーズ小球体炭素 (MCMB) 等の黒鉛類が用いられている。

【0007】さらに、負極の結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ化ビニリデン (VdF) / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体、テトラフルオ

ロエチレン (TFE) / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / フッ化ビニリデン (VdF) 共重合体などのフッ素系高分子化合物や、特開平10-154513号公報に記載のようにスチレン-ブタジエンゴム (SBR) やアクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) が使用されてきた。

【0008】これらの非水電解質二次電池は、高起電力が得られ、かつエネルギー密度が高く次世代の高性能二次電池として大いに期待されている。

**【0009】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の非水電解質二次電池においては、負極活物質として炭素材料、特に黒鉛系活物質である塊状黒鉛、鱗片状黒鉛、メソフェーズ小球体炭素 (MCMB) を使用し、結着剤としてフッ素系高分子化合物を使用した場合には、電池の充放電反応で黒鉛系材料にリチウムが吸蔵・放出された場合、リチウムとフッ素系高分子化合物が反応し、フッ素系高分子化合物が分解してしまう。同時に、充放電時の反応による黒鉛系活物質の膨張・収縮に伴い、負極合剤層にクラックが生じて崩壊したり、炭素材料が負極から剥離して脱落したりするため、充放電サイクルを重ねるうちに放電容量が徐々に低下するという問題があった。すなわち、寿命性能に関して、さらに改善すべき余地があった。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は前記課題を解決するために、負極に用いる炭素材料と結着剤とを鋭意検討した結果、活物質として特定の構造さらに特定の形状の炭素を混合し、さらに結着剤として非フッ素系高分子化合物を用いることで、寿命性能に優れた非水電解質二次電池が得られることを見だし本発明に至ったものである。

【0011】すなわち本発明は、非水電解質二次電池用負極において、活物質が塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素 (MCMB) 粉末の混合物を使用することを特徴とする。

【0012】また本発明は、上記非水電解質二次電池用負極において、負極の結着剤として非フッ素系高分子化合物を用いることを特徴とする。

【0013】さらに本発明は、上記非水電解質二次電池用負極において、負極活物質中のメソフェーズ小球体炭素粉末含有量が20～90重量%であることを特徴とする。

【0014】また本発明は、非水電解質二次電池に上記負極を使用したことを特徴する。

**【0015】**

【発明の実施の形態】本発明は、非水電解質二次電池用負極において、活物質が塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素 (MCMB) 粉末の混合物からなるものである。また、負極の結着剤として非フッ

素系高分子化合物を用いることを特徴とする。

【0016】メソフェーズ小球体炭素(MCMB)とは、ピッチ類を400℃前後の温度で熱溶解することによって得られたメソフェーズ小球体をピッチマトリックス中から分離し、炭素化および2000℃以上の高温で黒鉛化したものである。また、本発明で使用する塊状黒鉛とは、文字どおり塊状であり、鱗片状黒鉛もまた、その名の通り魚の鱗に似た板状の形状を有している。

【0017】従来、負極活物質として、塊状黒鉛やメソフェーズ小球体炭素(MCMB)粉末をそれぞれ単独で使い、結着剤にスチレン/ブタジエンゴムを用いた場合、充放電サイクルによる負極の膨張および収縮の繰り返しに対して、徐々に負極活物質間の接触が悪くなり、集電性が低下することにより、サイクル劣化が起こった。

【0018】また、負極活物質として、鱗片状黒鉛を単独で使った場合には、負極板のプレス時に、活物質の配向が起こり、リチウムイオンが挿入されるエッジ面が表面に少ないため、充放電が困難であり、高率放電特性も劣っていた。

【0019】上記のような理由から、本発明においては、負極活物質中のメソフェーズ小球体炭素(MCMB)粉末の含有量を20~90重量%とする。MCMBの含有量が20重量%よりも小さい場合、および、MCMBの含有量が90重量%よりも大きい場合には、塊状黒鉛または鱗片状黒鉛単独あるいはMCMB単独の性質が強く現われて、本発明の混合の効果が失われるものと考えられる。

【0020】また、負極活物質に本発明の条件を満たす炭素材料を用いても、結着剤にフッ素系高分子化合物を用いると、フッ素系高分子化合物は電解質に含まれるリチウムやリチウムイオンが挿入された炭素材料と反応し易いため、電池の寿命性能が劣る可能性がある。それに対して、負極の結着剤に非フッ素系高分子化合物を用いると、上記のような反応がフッ素系結着剤と比べてはるかに起こりにくいため非水電解質二次電池において有用である。

【0021】なお、本発明で負極活物質に使用する炭素材料の平均粒子径は、メソフェーズ小球体炭素(MCMB)では6~30 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、15~25 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、塊状黒鉛では10~25 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、15~20 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、鱗片状黒鉛では5~30 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、15~25 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0022】また、本発明で負極活物質に使用する炭素材料の比表面積は、いずれの炭素材料においても1.0~9.0 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、1.5~5.0 $\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。比表面積が1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満になると高率放電特性が劣る傾向にあり、また比表面積が9.0 $\text{m}^2/\text{g}$ を越えると初充電時のリチウムおよび電解質と

の副反応が大きくなり、電池としての容量低下を招くものである。

【0023】このように、本願発明の負極を用いることで、非水電解質二次電池の寿命性能が良好になることを見いだしたものである。

【0024】本発明の負極の製造方法には、特に制限はなく、従来の製法と同様に、集電体、結着剤等を用いる。集電体としてはCu、Ni等が用いられる。

【0025】結着剤に使用する非フッ素系高分子化合物としては、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、各種組成のラテックス及びアクリロニトリル等の重合体などが用いられる。好ましくは、スチレン/ブタジエンゴムを用いる。

【0026】また、この電極を形成する方法として電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮成型する方法、有機集合体の溶剤溶液に電極活物質を分散したのち、塗布・乾燥する方法、有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗布・乾燥する方法等が好ましく適用される。

【0027】本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系炭化水素類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、ハロゲン化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、1,2-ジクロロエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル及びこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。さらに、好ましくは環状カーボネート類及び環状エステル類である。もっとも好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びジエチルカーボネートのうち、1種又は2種以上した混合物の有機溶媒である。

【0028】また、本発明の非水電解質二次電池に用いる電解質塩としては特に制限はないが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、L

LiPF<sub>6</sub>、LiI、LiAlCl<sub>4</sub>等及びそれらの混合物が挙げられる。さらに、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>のうち、1種又は2種を混合物したリチウム塩が好ましい。

【0029】また、上記電解質には補助的に固体のイオン導伝性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレータと有機又は無機の固体電解質と上記非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極およびセパレータとしての有機又は無機の固体電解質膜と上記非水電解液との組み合わせがあげられる。ポリマー電解質膜がポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル又はポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

【0030】本発明の負極と組み合わせられる正極の活物質としては、化学組成式LiMO<sub>2</sub>（Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属の一種、又はそれらの混合物を表す。）で表される無機化合物、さらに導電性高分子等及びそれらの混合物が挙げられる。もっとも好ましくは、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>及びこれら混合物である。

【0031】尚、上記の化学組成式で定義した無機化合物には、Li<sub>0.5</sub>MnO<sub>2</sub>、即ち、一般にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と記述される組成式の化合物も含む。電池の構成要素として、要すればセパレーター、端子、絶縁板等の部品が用いられる。

【0032】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】【実施例1】MCMBの炭化物45重量部、塊状黒鉛40重量部、鱗片状黒鉛15重量部に對し、スチレン/ブタジエンラテックス（固形分50重量%）4重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液（固形分1.5重量%）85重量部、水25重量部を加え混合し、塗工液とした。厚さ12μmの銅箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥し、厚さ110μmの負極を得た。

【0034】また、平均粒径5μmのLiCoO<sub>2</sub>100重量部に對し、導電助剤としてアセチレンブラック5重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン5重量部、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加えて、混合して、調整した塗工液を用い、厚さ18μmのAl箔を基材として、この塗工液を塗布、乾燥し、厚さ120μmの正極を得た。

【0035】上記、負極及び正極を、ポリエチレン製微多孔膜を介してスパイラル状に捲回し、1MのLiPF<sub>6</sub>を炭酸エチレン及びメチルエチルカーボネートの混合

溶媒（容積比1：2）に溶解した電解液を含浸させ、電池を組み立てた。

【0036】この電池を室温において0.5Aで4.1Vまで定電流・定電圧充電で3時間充電し、0.5Aで2.75Vまで定電流放電を行い、その放電容量を測定した。また、同様の充放電を300回繰り返し行い、1サイクル目における放電容量に対する300サイクル目の放電容量比を容量保持率として算出した。

【0037】【実施例2】MCMBを20重量部、塊状黒鉛を45重量部、鱗片状黒鉛を35重量部にする以外は、実施例1と同様の方法により行った。

【0038】【実施例3】MCMBを50重量部、塊状黒鉛を40重量部、鱗片状黒鉛を10重量部にする以外は、実施例1と同様の方法により行った。

【0039】【実施例4】MCMBを90重量部、塊状黒鉛を5重量部、鱗片状黒鉛を5重量部にする以外は、実施例1と同様の方法により行った。

【0040】【実施例5】正極の活物質にLiNiO<sub>2</sub>を使用した以外は、実施例1と同様の方法により行った。

【0041】【実施例6】正極の活物質にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を使用した以外は、実施例1と同様の方法により行った。

【0042】【実施例7】MCMBを40重量部、塊状黒鉛を60重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0043】【実施例8】MCMBを20重量部、鱗片状黒鉛を80重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0044】【実施例9】MCMBを90重量部、塊状黒鉛を10重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0045】【実施例10】MCMBを80重量部、鱗片状黒鉛を20重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0046】【実施例11】MCMBを45重量部、塊状黒鉛を40重量部、鱗片状黒鉛を15重量部に、フッ素系結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加え、混合して、塗工液を調整する以外は、実施例1と同様により行った。

【0047】【実施例12】MCMBを90重量部、塊状黒鉛を5重量部、鱗片状黒鉛を5重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0048】【比較例1】MCMBを15重量部、塊状黒鉛を55重量部、鱗片状黒鉛を30重量部にする以外は、実施例5と同様に行った。

【0049】【比較例2】MCMBを95重量部、塊状黒鉛を3重量部、鱗片状黒鉛を2重量部にする以外は、実施例1と同様に行った。

【0050】[比較例3] MCMBを10重量部、塊状黒鉛を40重量部、鱗片状黒鉛を50重量部にする以外は、実施例1と同様に行った。

【0051】[比較例4] MCMBを95重量部、塊状黒鉛を5重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0052】[比較例5] MCMBを15重量部、塊状黒鉛を85重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0053】[比較例6] MCMBを95重量部、鱗片状黒鉛を5重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0054】[比較例7] MCMBを15重量部、鱗片

状黒鉛を85重量部にする以外は、実施例1と同様により行った。

【0055】[比較例8] MCMBを10重量部、塊状黒鉛を40重量部、鱗片状黒鉛を50重量部に、フッ素系結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加え、混合して、塗工液を調整する以外は、実施例1と同様により行った。

【0056】実施例1から12、および比較例1～8の電池の、負極活物質および結着剤、さらに300サイクル後の容量保持率を表1にまとめた。

【0057】

【表1】

	MC MB wt%	塊状 黒鉛 wt%	鱗片状 黒鉛 wt%	結着剤	正極活物質	300 サイクル 後容量保持率 (%)
実施例1	45	40	15	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	87.5
実施例2	20	45	35	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	88.6
実施例3	50	40	10	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	85.5
実施例4	90	5	5	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	87.3
実施例5	45	40	15	非フッ素系	$\text{LiNiO}_2$	86.3
実施例6	45	40	15	非フッ素系	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	85.1
実施例7	40	60	0	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	87.9
実施例8	20	0	80	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	88.5
実施例9	90	10	0	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	85.4
実施例10	80	0	20	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	86.8
実施例11	45	40	15	フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	81.3
実施例12	90	5	5	フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	82.5
比較例1	15	55	30	非フッ素系	$\text{LiNiO}_2$	75.3
比較例2	95	3	2	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	60.5
比較例3	10	40	50	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	72.8
比較例4	95	5	0	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	63.7
比較例5	15	85	0	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	69.3
比較例6	95	0	5	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	66.8
比較例7	15	85	0	非フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	62.4
比較例8	10	40	50	フッ素系	$\text{LiCoO}_2$	70.5

【0058】表1の結果から、実施例1～12の、負極活物質として塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素（MCMB）粉末の混合物を使用し、その混合比が本発明の範囲にある場合には、結着剤として非フッ素系高分子化合物を使用した場合（実施例1～10）には、300サイクル後の容量保持率がすべて85以上と極めて優れた特性を示し、また、結着剤としてフッ素系高分子化合物を使用した場合（実施例11、1

2）においても、300サイクル後の容量保持率は80%以上となった。

【0059】一方、負極活物質が本発明の混合範囲からはずれた場合には、結着剤として非フッ素系高分子化合物を使用した比較例1～7、および結着剤にフッ素系高分子化合物を使用した比較例8の電池の場合とも、300サイクル後の容量保持率が80%以下となった。

【0060】また、300サイクル後に電池を解体し

て、負極板の状態を観察した結果、本発明になる実施例 1 ～ 1 2 の電池においては負極活物質の脱落がほとんど見られなかった。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】本発明のように、負極活物質として塊状黒鉛と鱗片状黒鉛の一種以上とメソフェーズ小球体炭素

粉末の混合物を使用し、さらに結着剤として非フッ素系高分子化合物を用いた負極を使用することで、充放電時における負極の膨張・収縮に伴う炭素材料の負極からの脱落を低減させることができ、この負極を使用した非水電解質二次電池の充放電サイクル寿命性能が著しく向上させることができる。